



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Faculdade de Engenharia Química – FEQ

LDPC - Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROPOSIÇÃO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

Mestranda: Flavia Cristina Sertori Paschoalino

Orientadora: Prof^a. Dra. Elizabete Jordão

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

Campinas, 7 de Novembro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

P262p Paschoalino, Flavia Cristina Sertori
Proposição de um reator fotocatalítico para
degradação de fenol / Flavia Cristina Sertori
Paschoalino. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Elizabete Jordão, Carlos Augusto de
Moraes Pires.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotocatálise . 2. Catalise heterogênea. 3. Fenóis.
4. TiO₂. 5. Catalisadores. I. Jordão, Elizabete. II. Pires,
Carlos Augusto de Moraes . III. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Titulo em Inglês: Proposition of a photocatalytic reactor for degradation of phenol

Palavras-chave em Inglês: Heterogeneous photocatalysis, Phenol, TiO₂

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

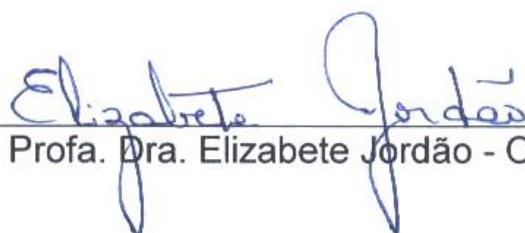
Banca examinadora: Elias Tambourgui, Wagner Alves Carvalho

Data da defesa: 07/11/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por Flavia Cristina Sertori Paschoalino e aprovada em 07 de Novembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Elizabeth Jordão - Orientadora



Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires - Co-Orientador

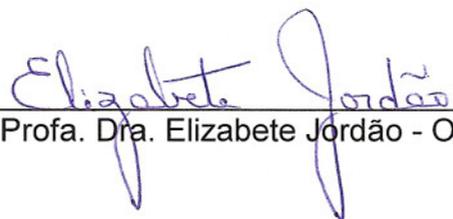


Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Flavia Cristina Sertori Paschoalino e aprovada pela banca examinadora em 7 de novembro de 2008.

A handwritten signature in blue ink, reading "Elizabeth Jordão". The signature is written in a cursive style with a large, looped initial "E".

Profa. Dra. Elizabeth Jordão - Orientadora

DEDICATÓRIA

*A Deus, ao meu marido, aos meus pais, à
minha irmã e à minha família.*

AGRADECIMENTOS

A Elizabete Jordão, pela orientação e confiança.

Ao prof. Carlos Augusto de Moraes Pires, pela co-orientação.

Em especial ao meu marido Matheus Paes Paschoalino, pela paciência e importante ajuda durante o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais pelo apoio incondicional em todos os aspectos.

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos: Carolina, Cristiane, Flávia, Juliane, Mara, Márcio, Michelle e Priscila.

A Faculdade de Engenharia Química, pela disponibilização de toda infra-estrutura e equipamentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos, que de qualquer forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

PROPOSIÇÃO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE FENOL

O fenol e seus derivados estão presentes em efluentes de diversos processos industriais como refino de petróleo e indústria farmacêutica. Devido à sua característica recalcitrante e sua toxicidade, são poucos os processos biológicos capazes de degradá-lo adequadamente sem que uma grande diluição seja realizada, o que o direciona muitas vezes a tecnologias mais caras como a incineração ou o uso de reagentes oxidantes. Uma alternativa a estes métodos é a fotocatalise heterogênea, que é baseada na irradiação (UV) de um catalisador, promovendo a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos. Neste trabalho desenvolveu-se um fotoreator confeccionado em vidro PyrexTM, utilizando-se uma lâmpada de vapor de Hg de 250 W em seu centro, o qual era resfriado por uma camisa de vidro concêntrica a uma câmara externa de 290 mL reservada à passagem do efluente a ser tratado. O fotoreator foi acoplado a um recipiente de 500 mL, utilizando-se uma bomba para recirculação do efluente, tornando-o um reator em batelada com recirculação. A eficiência do reator foi avaliada utilizando-se TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores em suspensão aquosa de 0,5 ou 1,0 g L^{-1} , e fenol a 100 ou 200 mg L^{-1} como solução-teste. A concentração de fenol foi medida em intervalos de tempo pré-determinados utilizando-se cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama. O sistema demonstrou-se muito eficiente, pois atingiu em pouco tempo (135 min), independentemente do catalisador utilizado, a degradação quase que total de fenol para a solução-teste de 100 mg L^{-1} , que é superior às concentrações normalmente utilizadas em trabalhos similares. Para as soluções de 200 mg L^{-1} a cinética foi mais lenta, mas o processo fotocatalítico foi mais eficiente do que os controles de fotólise e adsorção em todas as combinações testadas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, fenol, TiO_2 , ZnO .

ABSTRACT

PROPOSITION OF A PHOTOCATALYTIC REACTOR FOR DEGRADATION OF PHENOL

Phenol and its derivatives are present in effluents from various industrial processes like oil refining and pharmaceutical industry. Due its recalcitrant character and toxicity, few biological processes are capable to degrade it properly, requiring expensive technologies such incineration or the use of oxidants. An alternative to these methods is the heterogeneous photocatalysis, which is based on irradiation (UV) of a catalyst, promoting the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) highly reactive. In this work it was developed a photoreactor made in a PyrexTM glass, using a 250 W Hg vapor lamp at its center, which was cooled by a water flux that was concentric to a 290 mL irradiated chamber glass. The photoreactor was attached to a container of 500 mL, using a recirculation pump, making it in a batch reactor with recirculation. The efficiency of the reactor was evaluated by using TiO_2 and ZnO as photocatalysis in 0,5 or 1,0 g L^{-1} slurries, and phenol at 100 or 200 mg L^{-1} as a solution-test. The concentration of phenol was measured at pre-determined time intervals by using a gas chromatograph with a flame ionization detector. The system proved to be very efficient, because reached in a short time (135 minutes), regardless of the catalyst used, the almost total degradation to the solution of phenol-test of 100 mg L^{-1} , which is higher than the concentrations usually used in similar work. For solutions of 200 mg L^{-1} the kinetics was slower, but the photocatalytic process was more efficient than the controls of photolysis and adsorption in all combinations tested.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, phenol, TiO_2 , ZnO .

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
1) INTRODUÇÃO.....	16
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1) Tecnologias Convencionais para Tratamento de Água e Efluentes Industriais.....	20
2.1.1) Métodos baseados em transferência de fase.....	20
2.1.2) Tratamento biológico.....	21
2.1.3) Métodos oxidativos convencionais.....	22
2.2) Fotoquímica.....	22
2.3) Processos Oxidativos Avançados (POA).....	24
2.3.1) Sistemas heterogêneos.....	26
2.3.1.1) Catalisadores.....	28
2.3.1.1.1) Dióxido de titânio.....	30
2.3.1.1.2) Óxido de zinco.....	32
2.3.2) Mecanismos de formação de radicais $\bullet\text{OH}$	35
2.3.3) Fotoativação do TiO_2 e ZnO	37
2.4) Fenol.....	39
2.4.1) Estrutura e nomenclatura.....	39
2.4.2) Propriedades físicas.....	40

2.4.3) Sais dos fenóis.....	40
2.4.4) Obtenção industrial.....	41
2.4.5) Incidência e aplicações.....	42
2.4.6) Toxicidade e cuidados.....	43
2.4.7) Tratamento.....	44
2.5) Cinética de Degradação de Compostos Orgânicos Através de Processos Fotocatalíticos Heterogêneos.....	45
2.6) Reatores Fotocatalíticos.....	47
2.6.1) Parâmetros operacionais de reatores fotocatalíticos.....	49
3) OBJETIVOS.....	51
4) PARTE EXPERIMENTAL.....	52
4.1) Reagentes.....	52
4.2) Equipamentos e Materiais.....	52
4.3) Soluções-teste.....	53
4.4) Confeção do Reator.....	53
4.5) Ensaio Fotocatalítico.....	55
4.6) Cromatografia Gasosa.....	56
4.7) Caracterização da Fonte de Radiação.....	57
4.8) Caracterização dos Catalisadores.....	57
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1) Propriedades do Reator Fotocatalítico Desenvolvido.....	58
5.1.1) Fonte de radiação.....	58
5.1.2) Material vítreo utilizado na confecção do reator.....	59
5.1.3) Dimensionamento e parâmetros do reator.....	61

5.2) Caracterização dos Fotocatalisadores.....	62
5.2.1) Difração de raios-X.....	62
5.2.2) Microscopia eletrônica de varredura.....	64
5.3) Análise Cromatográfica.....	65
5.4) Avaliação da Atividade Fotocatalítica do Reator Proposto.....	67
6) CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	77
7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios-X
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FH	Fotocatálise Heterogênea
GC	Cromatografia Gasosa
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processos Oxidativos Avançados
TiO₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	25
Tabela 2 - Medidas de intensidade da (a) radiação emitida pela lâmpada e (b) radiação transmitida após 3 camadas de vidro Pyrex™.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Níveis energéticos dos materiais.....	27
Figura 2 - Formas alotrópicas do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo.....	31
Figura 3 - Representação esquemática de uma estrutura de ZnO tipo Wurtzita.....	34
Figura 4 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	38
Figura 5 - Fenol e seus derivados.....	39
Figura 6 - Produção do fenol.....	42
Figura 7 - Possível mecanismo de degradação fotocatalítica do fenol.....	45
Figura 8 - Esquema do fotoreator confeccionado.....	53
Figura 9 - Esquema do reator fotocatalítico (a) lâmpada de vapor de mercúrio; (b) reator de vidro (290 mL); (c) camisa de vidro com água corrente; (d) reciclo; (e) bomba de recirculação; (f) duto de amostragem.....	54
Figura 10 - Cromatógrafo a gás Trace CG 2000.....	56
Figura 11 - Espectro de emissão na região visível da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Osram).....	58
Figura 12 - Espectro de transmissão na região de 300 a 400 nm de diversos materiais usados em fotoreatores.....	59
Figura 13 - Reator fotocatalítico confeccionado.....	61
Figura 14 - Difratoograma de raios-X do ZnO.....	63
Figura 15 - Difratoograma de raios-X do TiO ₂ P-25.....	63

- Figura 16** - Micrografias do TiO₂ P-25 (a) 2.000 x; (b) 5.000 x; (c) 10.000 x.... 65
- Figura 17** - Micrografias do ZnO (a) 2.000 x; (b) 5.000 x; (c) 10.000 x..... 65
- Figura 18** - Cromatograma típico obtido na determinação de fenol..... 66
- Figura 19** - Curva de calibração obtida para quantificação de fenol..... 66
- Figura 20** - Cromatogramas relativos às seguintes condições experimentais:
(a) TiO₂ 1 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹; (b) ZnO 1 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹ 68
- Figura 21** - Cromatogramas relativos à mistura dos catalisadores em massas idênticas totalizando 1 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹ 68
- Figura 22** - Cromatogramas relativos às seguintes condições experimentais:
(a) TiO₂ 1 g L⁻¹ e fenol a 200 mg L⁻¹; (b) ZnO 1 g L⁻¹ e fenol a 200 mg L⁻¹ 69
- Figura 23** - Cromatogramas relativos à mistura dos catalisadores em massas idênticas totalizando 1 g L⁻¹ e fenol a 200 mg L⁻¹ 69
- Figura 24** - Cromatogramas relativos às seguintes condições experimentais:
(a) TiO₂ 0,5 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹; (b) ZnO 0,5 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹ 70
- Figura 25** - Cromatogramas relativos à mistura dos catalisadores em massas idênticas totalizando 0,5 g L⁻¹ e fenol a 100 mg L⁻¹ 70
- Figura 26** - Fotodegradação de fenol 100 mg L⁻¹ com TiO₂ 1,0 g L⁻¹ 71
- Figura 27** - Fotodegradação de fenol 100 mg L⁻¹ com ZnO 1,0 g L⁻¹ 71
- Figura 28** - Fotodegradação de fenol 100 mg L⁻¹ com TiO₂ e ZnO 1,0 g L⁻¹ 72
- Figura 29** - Fotodegradação de fenol 200 mg L⁻¹ com TiO₂ 1,0 g L⁻¹ 72
- Figura 30** - Fotodegradação de fenol 200 mg L⁻¹ com ZnO 1,0 g L⁻¹ 73
- Figura 31** - Fotodegradação de fenol 200 mg L⁻¹ com TiO₂ e ZnO 1,0 g L⁻¹... 73
- Figura 32** - Fotodegradação de fenol 100 mg L⁻¹ com TiO₂ 0,5 g L⁻¹ 74

Figura 33 - Fotodegradação de fenol 100 mg L^{-1} com $\text{ZnO } 0,5 \text{ g L}^{-1}$ 74

Figura 34 - Fotodegradação de fenol 100 mg L^{-1} com TiO_2 e $\text{ZnO } 0,5 \text{ g L}^{-1}$ 75

1) INTRODUÇÃO

Vários processos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo seu lançamento em corpos d'água receptores. A partir da década de 80 houve uma evolução na concepção de estações de tratamento de despejos industriais, devido à constatação da presença de poluentes específicos e de seus efeitos nocivos nos sistemas de tratamento, na vida aquática e no Homem. Dentre os principais contaminantes descartados pela indústria petroquímica destacam-se os compostos fenólicos e o nitrogênio amoniacal.

Rejeitos contendo fenóis são provenientes de unidades de craqueamento, de águas de lavagem da gasolina, do processamento de óleos lubrificantes e de solventes. Estes compostos aromáticos, por suas características recalcitrantes, são acumulados nos corpos receptores e causam aumento da demanda de oxigênio. A problemática do descarte inadequado é decorrente do fato de que muitos desses poluentes encontram-se dissolvidos no efluente e, portanto, não podem ser removidos por processos físicos convencionais como a separação água-óleo, o que tem despertado o interesse pelo emprego de processos oxidativos avançados (POA) como soluções para tal problema ambiental.

Os POA são processos baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com grande poder oxidante, através de diversos processos tais como UV/H₂O₂, ozonização, reação de Fenton e fotocatalise heterogênea. (Ziulli e Jardim, 1998)

A fotocatalise heterogênea é um dos POA mais promissores no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. (Ziulli e Jardim, 1998) Esse processo é baseado na irradiação d

energia do fóton quando maior ou igual a energia do “band gap” provoca uma transição eletrônica (excitação) da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzindo cátions metálicos ou outras espécies presentes. (Zioli e Jardim, 1998)

Neste contexto, este trabalho propõe o uso de um reator fotocatalítico de batelada com recirculação, utilizando TiO_2 e/ou ZnO como fotocatalisadores na destruição de fenol em fase aquosa.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente contaminação das águas naturais é um dos maiores problemas da sociedade moderna. A água é essencial para a vida, sendo utilizada para satisfazer as necessidades fisiológicas e também em atividades domésticas, industriais e agrícolas. (Ives, 1969) O volume total de água na Terra é de 1,41 bilhões de km³. Embora este valor pareça infinitamente grande, 98 % desta água encontram-se como água salgada (oceanos e mares) e apenas 2 % como água doce. Desta quantidade, 87 % encontram-se na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfícies, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. (Chapman, 1990)

A utilização da água salgada nas atividades humanas, sem remoção do sal, é dificultosa, pois os processos para remoção do sal apresentam alto consumo de energia e são onerosos. Desta forma, apenas 2000 km³ de água doce (freqüentemente na forma de rios) são disponíveis para satisfazer as necessidades humanas. (Chapman, 1990)

O crescimento descontrolado das grandes cidades vem acelerando o processo de lançamento de esgotos em rios, lagos e águas costeiras. (Abelson, 1984) Assim, os órgãos e as leis ambientais têm sido cada vez mais rígidos quando se trata de poluição de águas, impondo níveis de padrões de emissão mais rigorosos e formas de disposição de maior custo. (Mota, 2005)

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), levando em consideração dados de persistência, freqüência de ocorrência e toxicidade, elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas naturais, dos quais 113 são orgânicos. (Ruocco *et al.*, 1987) Os compostos fenólicos compõem uma importante classe de poluentes do sistema aquático e 11 fenóis substituídos constam da lista da EPA. Estes compostos são de grande interesse devido à suas toxicidades à vida aquática e à saúde humana. (Alberici,

1992)

Muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de se estabelecer a toxicidade de compostos fenólicos. Neste propósito, diferentes organismos tais como bactérias, algas, peixes e roedores têm sido utilizados. (Jaworska e Schultz, 1991)

O fenol é considerado muito tóxico e apresenta um L_{D50} (dose calculada, administrada via oral em ratos, responsável pela morte de 50 % de uma população animal experimental em um determinado tempo) de 384 mg kg^{-1} de massa do animal. O 2,4,6 – triclorofenol apesar de apresentar um valor de L_{D50} (820 mg kg^{-1}) maior que o de fenol, mostrou-se cancerígeno (composto que provoca o crescimento descontrolado das células) em bioensaios com ratos. (Sigma-Aldrich, 1985)

O pentaclorofenol (pó-da-China) é um possível teratogênico (composto que provoca defeitos congênitos) e é o fenol substituído mais tóxico, apresentando um L_{D50} de 50 mg kg^{-1} de peso do animal. (Sigma-Aldrich, 1985) Os monoclorofenóis são moderadamente tóxicos para a vida aquática e animal, mas possuem fortes efeitos organolépticos quando presentes em concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. (Kovacs *et al.*; 1984)

O índice de fenóis constitui também padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor, sendo estipulado o limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ tanto pela legislação do Estado de São Paulo (Artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8468/76) quanto pela Legislação Federal (Artigo 21 da Resolução n.º 20/86 do CONAMA).

Perante isso, ultimamente tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais. Estas tecnologias tendem a ser mais inovadoras e menos onerosas, além de priorizarem a componente ambiental. Desta forma, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a

produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais. (Teixeira, 1997)

Havendo a necessidade de tratamento do resíduo industrial, existem vários processos, que vão desde os tradicionais, como adsorção em carvão ativado, “air-stripping”, tratamento biológico e incineração, até os mais inovadores, como os Processos Oxidativos Avançados. (Teixeira, 1997)

2.1) Tecnologias Convencionais para Tratamento de Água e Efluentes Industriais

2.1.1) Métodos baseados em transferência de fase

Atualmente, muitas estações de tratamento de água operam com processos baseados na transferência de fase do contaminante. Dentre estes processos podemos citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air-stripping”, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação, além dos processos mistos como: físico/químicos, físico/biológicos e químico/biológicos. (Matsumoto *et al.*, 1994)

Apesar de estes processos reduzirem significativamente o volume do meio contaminado concentrando-o, não são completos, pois somente transferem a fase do contaminante sem que seja de fato destruído. (Gulyas, 1992) A adsorção em carvão ativado e o “air-stripping” são muito utilizados nos Estados Unidos como processos de tratamento de efluentes. (Serpone, 1995)

2.1.2) Tratamento biológico

Devido ao baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes de efluente, o processo biológico é o método convencional mais utilizado para o tratamento de efluentes aquosos industriais contendo compostos orgânicos. (Chiang *et al.*, 1997) Pode ser classificado em aeróbico, anaeróbico ou combinado. Estes processos ocorrem em lagoas, sendo cada processo operado em suas condições adequadas.

Dentre os tratamentos biológicos, o sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais (Sperling, 1997), que consiste na degradação da matéria orgânica através de microrganismos na presença de nutrientes como fósforo, enxofre e nitrogênio. Nestas condições, ocorre a quebra e oxidação dos compostos orgânicos, gerando compostos mais simples como água, dióxido de carbono, novos microrganismos e a biomassa, que constitui o lodo resultante do tratamento. (Metcalf e Eddy, 1991; Sperling, 1996) A técnica de lodo ativado é utilizada para tratar muitos efluentes aquosos industriais contendo compostos orgânicos, entre eles o fenol e compostos derivados da sua produção. (Fukunaga, 2003)

Apesar do processo de tratamento biológico ser muito utilizado, este apresenta desvantagens como a necessidade de se adicionar nutrientes ao meio aquoso, grande área física para atender a demanda de tratamento, cuidados constantes com relação à vazão e concentração do efluente, pois variações bruscas podem levar à morte do substrato bacteriológico, além do tempo de retenção necessário para promover a decomposição da matéria orgânica ser muito longo. (Hidaka *et al.*, 1989; Lu *et al.*, 1995; Nogueira e Jardim, 1998)

2.1.3) Métodos oxidativos convencionais

A incineração é um assunto polêmico, pois alguns trabalhos defendem seu uso, enquanto que outros o repudiam, alegando ser uma fonte constante de contaminantes para o meio ambiente, pois muitos dos produtos lançados são bioacumulativos e persistentes. (Pelizzetti *et al.*, 1985)

Atualmente a incineração é utilizada no tratamento de resíduos em geral. Porém, ela apresenta algumas desvantagens como custo e dificuldades de operação, devido às altas temperaturas envolvidas (geralmente maiores que 850 °C). Para soluções aquosas ela também se apresenta desvantajosa, pois usa muita energia para a vaporização da água antes de começar a destruição do composto orgânico. (Oppelt, 1986; Huang *et al.*, 1993)

Dependendo do tipo do efluente, outros métodos envolvem a adição de reagentes oxidantes, tais como os tradicionais dióxido de cloro, permanganato, peróxido de hidrogênio e ozônio.

A cloração normalmente é um dos métodos menos custosos, porém dependendo das condições pode reagir com a matéria orgânica e formar compostos intermediários organoclorados, normalmente mais tóxicos que os compostos iniciais. A ozonização é um método limpo, todavia ainda usa grandes quantidades de energia elétrica. O peróxido de hidrogênio vem sendo muito utilizado pela sua alta capacidade oxidante, e por se decompor em compostos inócuos, porém sua adição deve ser contínua e muito bem planejada para que não se decomponha rapidamente e deixe de agir.

2.2) Fotoquímica

Segundo Neumann e Quina (2002), o campo da fotoquímica

sempre foi muito mais amplo do que o mero estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental. Desta forma, a fotoquímica engloba os estudos:

- de processos de criação do estado excitado, como a excitação por luz ou outra radiação eletromagnética ou ionizante apropriada e a quimiexcitação ou criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas;

- da dinâmica de relaxação e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação;

- dos diversos processos de luminescência através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como a fluorescência e fosforescência, a quimiluminescência, a radioluminescência e a eletroluminescência;

- de todos os processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor;

- dos mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula aceptor;

- das transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução.

O mecanismo de radicais livres é iniciado por uma interação de fótons de nível de energia apropriado para algumas espécies de moléculas químicas presentes numa solução, com ou sem a presença de catalisador. Estas

reações químicas são conhecidas como reações foto-ativadas. (Gogate & Pandit, 2004)

2.3) Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os métodos utilizados nas estações de tratamento de água municipais não são efetivos na decomposição de muitos poluentes considerados recalcitrantes. (Halmann *et al.*, 1992) Nos últimos anos, os POA vêm se destacando devido à sua alta eficiência na degradação de muitos compostos orgânicos e com um custo operacional baixo. É apontado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas poluídas, assim como de águas residuárias contaminadas com biocidas ou componentes não biodegradáveis. (Serpone, 1995)

POA são processos oxidativos que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, que quando em quantidade adequada podem provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação, como apresentado na Tabela 1. (Huang *et al.*, 1993)

Devido ao crescente interesse por esses processos, foram desenvolvidos inúmeros projetos e construções de novos tipos de reatores fotoquímicos, utilização de várias fontes de luz, síntese de fotocatalisadores (dopados ou não), e suportados em vários materiais. (Legrini *et al.*, 1993)

Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores na forma sólida, e a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos, a fotólise direta com ultravioleta (UV) e a geração de

radicais hidroxila.

Na fotólise com UV a radiação é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Esta técnica tem sido usada para eliminar compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos metalizados, óleo, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água. Quando comparada com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, possui uma menor eficiência. Desta forma, grande parte dos estudos é feito para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, como: H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$. (Legrini *et al.*, 1993)

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGENEOS	COM
	IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	Ultra-Som
	$H_2O_2/$ Ultra-Som
	UV/Ultra-Som
	SEM
	IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
	H_2O_2/Fe^{2+} (FENTON)
SISTEMAS HETEROGENEOS	COM
	IRRADIAÇÃO
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	SEM
	IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

A geração de radicais hidroxila pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 , O_3 , combinados ou não com irradiação, oxidando

compostos orgânicos levando-os a mineralização, isto é, transformando-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos, na maior parte por abstração de hidrogênio. A principal desvantagem é que em solução aquosa, seqüestradores destes radicais, como HCO_3^- e CO_3^{2-} estão presentes, diminuindo a eficiência do processo. (Legrini *et al.*, 1993)

Os sistemas heterogêneos se distinguem dos homogêneos devido à presença de catalisadores, neste caso, partículas sólidas, como os utilizados neste trabalho, que foram TiO_2 e ZnO .

2.3.1) Sistemas Heterogêneos

Nos sistemas heterogêneos existe a presença de catalisadores, que são substâncias que aumentam a velocidade da reação para que se possa atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química, e essas reações feitas na presença de tais substâncias são denominadas reações catalíticas. (Ciola, 1981)

As reações catalíticas podem ser classificadas de acordo com o número de fases do sistema. Nas reações onde o catalisador e o substrato formam uma única fase são consideradas reações catalíticas homogêneas. Quando o catalisador e o substrato estão em fases distintas, em geral sólido e líquido respectivamente, têm-se as reações catalíticas heterogêneas. O catalisador heterogêneo proporciona uma superfície favorável sobre a qual pode ocorrer a reação. (Takiyama, 1990; Ciola, 1981)

Os semicondutores quando atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa que é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta, que é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica

similar aos metais. (Davis *et al.*, 1989)

Entre estas duas regiões existe a zona de “band gap”. A energia de “band gap” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia (BV) para outra de maior energia (BC).

Quanto à condutividade elétrica, os catalisadores podem ser classificados em condutores, semicondutores e não condutores:

- **condutores:** onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- **semicondutores:** onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas (“band gap”), porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron / lacuna (e^- / h^+).
- **não condutores:** onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A Figura 1 mostra os níveis energéticos dos materiais:

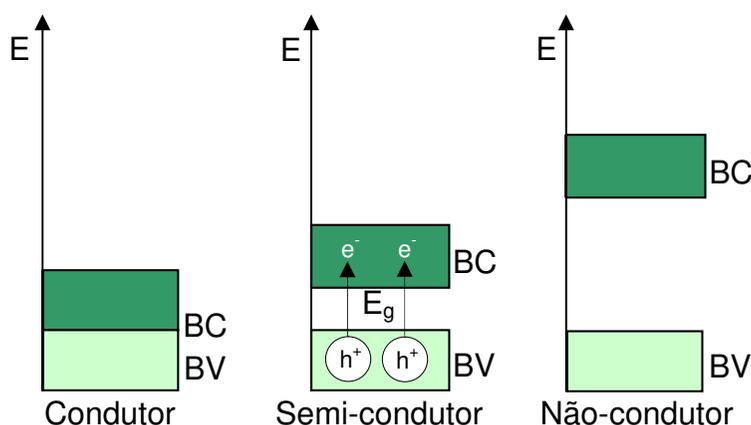


Figura 1 – Níveis energéticos dos materiais.

A seguir são enumeradas algumas vantagens da fotocatalise heterogênea segundo SURI *et al.*, 1993 e WONG *et al.*, 1995:

- o fotocatalisador pode ser reutilizado;
- a radiação solar pode ser utilizada como fonte de luz para ativar o catalisador;
- não há necessidade de receptores de elétrons adicionais, como peróxido de hidrogênio;
- os catalisadores podem ser utilizados tanto na fase gasosa como na aquosa;
- vários compostos orgânicos podem ser degradados;
- os catalisadores semicondutores geralmente são atóxicos, baratos e de longa vida útil.

2.3.1.1) Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação sem participar da estequiometria da mesma. O catalisador proporciona um mecanismo alternativo, formando provavelmente compostos intermediários de mais baixa energia de ativação, para a formação dos produtos, sendo regenerado em um estágio posterior. (Ciola, 1981)

A escolha do melhor catalisador depende de vários fatores, tais como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica e resistência ao atrito; não seletividade; estabilidade química e física em várias condições. (Szpyrkowicz *et al.*, 2001)

Podem ser utilizados como catalisadores os semicondutores ZnO, TiO₂, WO₃, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃. Os óxidos de titânio e zinco são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos, fáceis de serem recuperados e menos nocivos ao ambiente, tendo sido usados com sucesso para eliminar poluentes não-biodegradáveis em ambientes aquáticos. (Litter, 1999)

O ZnO normalmente é instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO₃, apesar de ser adequado para iluminação solar, geralmente é menos ativo fotocataliticamente que o TiO₂. (Sauer, 2006)

O TiO₂ é freqüentemente usado por ser muito eficiente (Litter, 1999) na degradação de compostos orgânicos (Lakshmi *et al.*, 1995) e também possui excepcional propriedade ótica eletrônica, fotoestabilidade, estabilidade química, não apresenta toxicidade aparente e possui baixo custo. Pode ser usado em aplicações especiais, pois tem uma excelente propriedade de pigmentação, boas propriedades dielétricas, alta absorção UV e alta estabilidade. (Litter, 1999)

As características de absorção espectral do TiO₂ permitem a excitação nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho. Deste modo, o uso de lâmpadas de mercúrio (Hg) de pressão média de alta potência elétrica é muito interessante, devido ao espectro de emissão adequado e a disponibilidade comercial. (Legrini *et al.*, 1993)

Sobre a irradiação no ultravioleta próximo, o TiO₂ gera pares de elétrons/lacunas (e⁻/h⁺), nos quais as lacunas mostram um potencial positivo (de 2,0 a 3,5 V) capazes de promover a oxidação de muitos contaminantes orgânicos.



Radicais hidroxila (·OH) são oxidantes primários gerados pela reação da lacuna com OH⁻, levando a destruição dos contaminantes orgânicos. (Nogueira e Jardim, 1996)



2.3.1.1.1) Dióxido de titânio

O TiO_2 apresenta três formas alotrópicas:

- Anatase – P25 Degussa (70 % anatase e 30 % rutilo) mais utilizado devido à sua alta fotoatividade. Isto se deve à sua alta área superficial ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), partículas muito pequenas (30 nm) e complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que promove melhor separação de carga inibindo a recombinação.

- Rutilo – pouco eficiente na fotodegradação de compostos orgânicos, já que é menos fotoativo.

- Brookite – não é comum.

Apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície.

A anatase é termodinamicamente menos estável que o rutilo, mas esta formação é cineticamente favorecida para baixas temperaturas ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$). Esta temperatura baixa deve explicar maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção e para a catálise. (Herrmann, 1999)

A forma anatase tem uma energia de “band gap” de 3,2 eV, maior que a forma rutilo (3,02 eV) e é capaz da ativação pela luz UV próxima com